



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07273297 A**(43) Date of publication of application: **20.10.95**

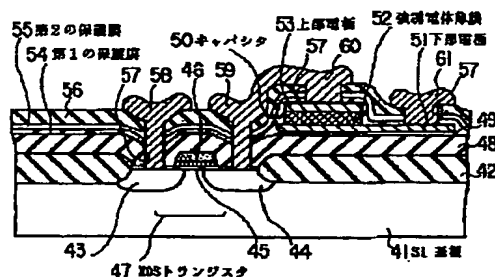
(51) Int. Cl.

**H01L 27/10****G11C 11/22****H01L 27/04****H01L 21/822****H01L 21/8242****H01L 27/108**(21) Application number: **06057505**(22) Date of filing: **28.03.94**(71) Applicant: **OLYMPUS OPTICAL CO  
LTDSYMMETRICS CORP**(72) Inventor: **WATANABE HITOSHI  
YOSHIMORI HIROYUKI****(54) FERROELECTRIC MEMORY**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To prevent the dielectric strength characteristic from being degraded due to presence of adsorbed moisture, in a thin film of a ferroelectric oxide at the time of polarization reversal of the ferroelectric oxide.

**CONSTITUTION:** This ferroelectric memory comprises an Si substrate 41, a thin-film ferroelectric capacitor 50 fabricated by forming a lower electrode 51, a thin ferroelectric film 42 and an upper electrode 53 sequentially on the substrate 41, a first protective film 54 of a metal oxide, formed by firing a metal organic compound which is hardened through reaction with water, while covering the surface of the thin film ferroelectric capacitor 50 and the substrate 41 directly, and a second hydrogen gas blocking protective film 55 covering the first protective film 54.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-273297

(43) 公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 27/10	4 5 1			
G 1 1 C 11/22				
H 0 1 L 27/04				

H 0 1 L 27/ 04 C  
27/ 10 3 2 5 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-57505

(22) 出願日 平成6年(1994)3月28日

(71) 出願人 000000376

オリンパス光学工業株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

(71) 出願人 590006468

シメトリックス・コーポレーション

SYMETRIX CORPORATION

アメリカ合衆国、コロラド州 80918、コ

ロラド・スプリングス、ナンバー100、マ

ーク・ダブリング・ブルバード 5055

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

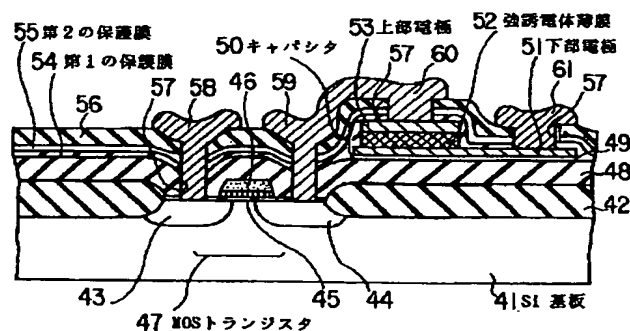
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体メモリ

#### (57) 【要約】

【目的】 本発明は、酸化物強誘電体薄膜内部の吸着水の存在に起因する絶縁耐圧特性、強誘電体の分極反転時の劣化が低減することを主要な目的とする。

【構成】 S i 基板(41)と、この基板(41)上に設けられ、下部電極(51)、強誘電体薄膜(52)、上部電極(53)を順次積層して構成される強誘電体薄膜キャパシタ(50)と、前記強誘電体薄膜キャパシタ(50)及びS i 基板(41)表面を直接接合して被覆する金属酸化物膜であり、水と反応して硬化する金属有機化合物を加熱焼成して形成される第1の保護膜(54)と、この第1の保護膜(54)を被覆する水素ガス遮断性の第2の保護膜(55)とを具備することを特徴とする強誘電体メモリ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板と、この半導体基板上に設けられ、下部電極、酸化物強誘電体薄膜、上部電極を順次積層して構成される強誘電体薄膜キャパシタと、前記強誘電体薄膜キャパシタ及び半導体基板表面を直接接触して被覆する金属酸化物膜であり、水と反応して硬化する金属有機化合物を加熱焼成して形成される第1の保護膜と、この第1の保護膜を被覆する水素ガス遮断性の第2の保護膜とを具備することを特徴とする強誘電体メモリ。

## 【発明の詳細な説明】

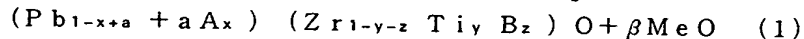
## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体集積回路とビスマス層状化合物からなる酸化物強誘電体薄膜キャパシタを主要な構成要素とする強誘電体メモリに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、強誘電体化合物は、その特異な電気特性を利用して多くの分野に応用されている。例えば、圧電性を利用した圧電フィルタや超音波トランスデ

＊20



但し、式(1)において、 $A = Ca, Sr, Ba, Th, La, Y, Sm, Dy, Ce, Bi, Sb$ のうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0005】  $B = Hf, Sn, Nb, Ta, W, Mo$ のうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。 $Me = La, Y, Sm, Dy, Ce, Bi, Sb, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Si, Ge, U, Sc$ のうちから選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0006】  $a = 0 \sim 0.2, x = 0 \sim 0.3, y = 0 \sim 0.9, z = 0 \sim 0.3, \beta = 0 \sim 0.05$ 。しかし、前記鉛含有複合酸化物強誘電体の薄膜は残留分極量※



但し、式(1)において、 $A = Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Na, K, Cd$ の内から選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。

【0009】  $B = Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr$ の内から選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。 $m = 1 \sim 5$ の自然数。

【0010】 これらの化合物は、従来のPZT, PLZT等が情報の記録再生消去の分極反転回数が $10^6 \sim 10^7$ 回を越えると分極反転電荷量が初期の値に比べて半減してしまうのに対し、 $10^{10}$ 回以上でも分極反転電荷量は殆ど低下することなく優れた耐疲労特性を示し、高い耐久性能を要する不揮発性半導体メモリデバイス、その他の電子、光学デバイスへの幅広い応用可能性が期待されている。

\*ユーサに、また焦電性を利用して赤外線センサやパイロビジコンに、あるいは電気光学効果を利用した光変調素子や光シャッタ等の多方面に応用されている。さらにこれらの材料の薄膜を利用した電子デバイスも考案され、薄膜化の検討が精力的になされている。特に残留分極の安定性を利用した強誘電体薄膜キャパシタ搭載の不揮発性メモリデバイスは、最近の記憶容量の高密度化、高集積化競争を背景に最も注目されている分野である。

【0003】 こうした強誘電体メモリへの応用を競って研究されている代表材料として、PZT(チタン酸ジルコン酸鉛)、PLZT(チタン酸ジルコン酸ランタン鉛)等、下記の一般式(1)で表される一連の鉛含有複合酸化物強誘電体がある。これらの鉛含有複合酸化物強誘電体の薄膜は残留分極量も他の材料に比較して大きく記録読み出しに有利であり、ジルコニウム-チタン比を変えることによって目的に応じた強誘電性を任意に得られるという長所があり、バルクセラミックスの研究を通して膨大な物性データが蓄積されており、多年にわたって多くの研究者が実用化検討を続けて来た。

## 【0004】

※が大きく安定して形成できるという長所の反面、ある回数以上の分極反転繰返し、即ち記憶情報の記録及び再生、によって著しく分極反転電流が減少し読み出しが困難になってしまうという短所を同時に有している。従って、前記鉛含有複合酸化物強誘電体を強誘電体メモリに応用するためには、その長所短所を考慮してデバイス設計を行わねばならない。

【0007】 この様な従来の強誘電体薄膜材料のメモリデバイス応用の問題点に対し、先に本発明者らは $SrBi_4Ti_4O_{15}, SrBi_2Ta_2O_9$ 等の下記一般式(2)で表現されるビスマス層状化合物強誘電体を有望な薄膜材料として提案した(特開平01-245258、特開平03-178454)。

## 【0008】

## (2)

【0011】 図1は、強誘電体薄膜を用いた一般的な強誘電体メモリ1の構造を示す。MOSトランジスタ2等で構成されるスイッチング素子、増幅アンプなどの周辺素子群を形成した例えばシリコンからなる半導体基板3上に、白金等導電性金属や導電性酸化物からなる下部電極4、強誘電体薄膜5、下部電極4と同じまたは異なる導電性材料からなる上部電極6が順次積層されており、イオンミリング等を用いて加工してメモリセルとなるべき複数の強誘電体薄膜キャパシタ7が互いに分離形成されている。この強誘電体薄膜キャパシタ表面を電氣的に絶縁分離するように層間絶縁膜8が設けられ、さらに各素子間に配線するための開口部9を開孔した層間絶縁膜8上に各素子間の取り出し配線11を形成することにより電氣的に接続して構成されている。以上の基本的な構造

に加え下部電極4の基板密着性を向上させるための接着層11や強誘電体薄膜キャパシタを各種環境から保護するための保護膜等(図示せず)が必要に応じて形成される。

【0012】前記ビスマス層状化合物薄膜を例に強誘電体薄膜を用いた従来の強誘電体メモリの構成について、その欠点を以下に説明する。現在の実用デバイスの多くにおいて、各素子間の電気的絶縁性を確保することを主要な目的とするBPSG等の層間絶縁膜は、一般的にシランガス、アルキルシラン化合物を気化原料として用いたシリコン酸化物のCVD薄膜で形成されている。強誘電体薄膜を用いる強誘電体メモリにも従来同様の層間絶縁膜を設けることが当然必要である。しかし、従来のCVD層間絶縁膜だけで被覆保護された強誘電体メモリ(キャパシタ)においては、強誘電体薄膜の絶縁耐压特性、分極反転疲労特性等の電気特性はプロセス完了直後から時間経過につれて徐々に劣化することが傾向が確認された。

【0013】図2及び図3は、従来のCVD-BPSG層間絶縁膜によって被覆されたビスマス層状化合物 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の薄膜キャパシタの電圧-電流特性(絶縁耐压特性)及び分極反転回数と反転電荷量(残留分極量)の関係を各々示す。本発明者らによる原因追究の検討の結果、メモリデバイスの保管環境の湿度さらに強誘電体薄膜内部に吸着した僅かな水分がこれらの特性に大きな影響を与え劣化させていることが確認された。水分がビスマス層状化合物を始めとする強誘電体材料の物性に及ぼす電気化学的機構は明らかではないが、次のように考えられている。結晶構造に着目すると、単位格子が分極容易軸方向に極端に長い結晶構造をしたビスマス層状化合物では針状もしくは楕円体状の結晶粒を形成する。酸化マグネシウム、サファイア等の単結晶基板もしくはこれらの上に配向成膜した白金電極上ではなく、シリコン半導体デバイスに適用する場合に最も一般的である酸化シリコン膜上にビスマス層状化合物の薄膜を形成する時、格子定数の不適合かつ優先配向を決定する強い基板-強誘電体薄膜間の相互作用もないため、ランダム配向膜となって各結晶粒間の間隙、無数の微細孔が形成され比表面積も比較的大きくなりやすい。このような多孔質構造を有する薄膜は水等の分子を吸着しやすくなっており、いったん薄膜表面又は細孔内に吸着した水分子は100℃前後の加熱で取り除くことは容易でない。

【0014】正方晶又は菱面体品のペロブスカイト型化合物である前記鉛含有複合酸化物強誘電体の場合は、多孔質化の程度はビスマス層状化合物よりも低いが、不純物や非結晶成分の偏析が集中する結晶粒周囲の粒界部分に同様の水分子の吸着サイトが形成されやすいと考えられる。

【0015】また、従来のBPSG層間絶縁膜はボロンと燐の添加率比にも依存するが、その湿度拡散はボロン

の添加量で促進される。従って、BPSG層間保護膜だけでは保管環境の湿度を吸湿して内部の強誘電体薄膜キャパシタへ湿度が拡散し上述の電気特性劣化が生じるのを防止することは不可能である。一旦、湿度の膜内拡散により強誘電体薄膜キャパシタが劣化した強誘電体メモリはその構造上500℃以上の再加熱処理は行えず、加熱による水分脱離は困難である。また、例えば800℃程度の高温処理を施すことができた場合でも処理直後は初期の電気特性を取り戻しはするが、再度時間の経過に従い劣化が再進行することが経験上確認されており、本質的な改善にはなり得ない。

【0016】また、別の問題として、上述のようなCVD法による層間絶縁膜が基板上に形成される過程において、反応副生成物として反応機構上必然的に発生する水素ガスの影響が挙げられる。酸化物強誘電体薄膜を応用した半導体デバイスでは、酸化物強誘電体薄膜と接するキャパシタ電極には白金が一般的に電極材料として使用されている。白金が用いられる理由としては、例えば酸化物強誘電体の焼成過程で酸化物強誘電体の構成元素と固相化反応しない、融点が高く耐熱性に優れる点が挙げられる。その反面、白金等の貴金属を始め電極として利用可能な金属のほとんどは分子量の小さい水素を容易に透過してしまう。

【0017】層間絶縁膜成膜時に発生する水素ガスは成膜温度である400~500℃に加熱された基板上の強誘電体薄膜キャパシタ上部電極を拡散したり、直接層間絶縁膜に接触する酸化物強誘電体薄膜の表面に沿って、上部電極-酸化物強誘電体界面に到達し酸化物強誘電体の表面に還元作用を及ぼし、酸素を奪い金属元素を還元することによって結晶構造を壊して上部電極と酸化物強誘電体薄膜の密着性を低下させると同時に反応脱離した酸素、水等によって上部電極が押し上げられて、その結果上部電極と強誘電体薄膜との界面で不規則的な剥離現象を惹起し実用に供し得るデバイスを得る際の小さからぬ障害となっていた。この問題は、前記PZTやPLZT等の鉛含有複合酸化物、チタン酸バリウム及びビスマス層状化合物を含む全ての酸化物強誘電体薄膜に関して不偏的に付随する問題であった。

【0018】さらに大きな水素による還元反応の影響は、プロセスの最終段で行うMOSトランジスタを水素を含む還元性雰囲気中で加熱処理するMOSシンター工程にある。強誘電体メモリは、その製造過程においてスパッタ法や塗布法で成膜された酸化物強誘電体薄膜の結晶化に不可欠な600~900℃に及ぶ比較的高温の熱処理工程を経たり、イオンミリング等の高エネルギービームによる加工工程や反応性プラズマエッチングによるプラズマ被爆によって、半導体シリコン基板の単結晶構造中に多数の欠陥を生じ、これが基板上のMOSトランジスタ特性を劣化させる。このために、一般的にシリコンデバイス製造の最終工程においては水素混合窒素ガス

(フォーミングガス) 雰囲気中において350～450℃の熱処理(MOSシンター)を行なうことにより、水素の還元性を利用して単結晶シリコン中に発生したダングリングボンド等の欠陥を終端し劣化したMOS特性を修復している。MOSシンター雰囲気中の水素濃度は1～5%であるが層間絶縁膜のCVD成膜時に発生する水素量に比べて圧倒的に高濃度であり、電極の剥離等、酸化物強誘電体薄膜キャパシタに及ぼす影響も比較にならないほど大きい。

【0019】このような問題に対し強誘電体薄膜キャパシタとシリコン半導体デバイスを組み合わせて強誘電体メモリを構成する上で新たな対策が必要とされてきた。先に本発明者らはMOSシンター時の還元性気体の透過拡散を遮断するために、シリコン、チタン、アルミニウムなどの窒化物からなる保護膜や金属窒化物薄膜以外にも、保護される対象である強誘電体キャパシタを構成する強誘電体材料と同組成または一部構成元素を共有する酸化物強誘電体薄膜で上部電極表面を被覆することも有効な手段であり、さらに優れた保護膜となることを提案した(特願平05-254378号)。

【0020】しかし、これらの保護膜は還元性雰囲気下で還元性ガスが薄膜内部まで拡散浸透するのを防ぎ、電極の剥離を防止するには効果的ではあるが、単独では前記湿度拡散による強誘電体薄膜キャパシタの電気特性劣化には取り立てて効果はなかった。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述従来技術に示した酸化物強誘電体薄膜キャパシタを用いた強誘電体メモリにおいて、強誘電体薄膜内部に残留した吸着水または外部環境からの湿度拡散による薄膜の絶縁耐圧性劣化、または分極反転疲労特性劣化等の問題点を克服し、薄膜キャパシタの絶縁耐圧性、疲労耐久性等を向上させて、長期にわたり優れた特性を変えず維持することを可能にした強誘電体メモリを提供することを目的とするものである。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体基板と、この半導体基板上に設けられ、下部電極、酸化物強誘電体薄膜、上部電極を順次積層して構成される強誘電体薄膜キャパシタと、前記強誘電体薄膜キャパシタ及び半導体基板表面を直接接触して被覆する金属酸化物膜であり、水と反応して硬化する金属有機化合物を加熱焼成して形成される第1の保護膜と、この第1の保護膜を被覆する水素ガス遮断性の第2の保護膜とを具備することを特徴とする強誘電体メモリである。

【0023】

【作用】本発明において、第1の保護膜は酸化物強誘電体薄膜に直接接触して反応硬化することによって内部の吸着水を除き、かつ外部からの湿度の内部拡散を抑止し、水素遮断性の第2の保護膜はさらに還元性ガス(水

素)の拡散を抑止するように共同して作用する。そして、前記第1の保護膜に覆われた酸化物強誘電体薄膜内部に残留する水分子は殆どなくなり、さらに外部湿度は酸化物強誘電体薄膜内部に拡散浸透することを妨げられる。その結果、酸化物強誘電体薄膜内部の吸着水の存在に起因する絶縁耐圧特性、強誘電体の分極反転時の劣化が低減する。

【0024】

【実施例】以下、この発明の実施例について図面を参照して説明する。

(実施例1)図4は、この発明の実施例1に関わる強誘電体メモリを示す。図中符番41は、シリコン単結晶からなる半導体基板である。この半導体基板41表面に素子分離領域42が形成されており、前記素子分離領域42で囲まれた基板41の素子領域にはソース領域43、ドレイン領域44が形成され、さらにこれら領域間の基板41上にはゲート絶縁膜45を介してゲート電極46が形成されている。ここで、前記ソース領域43、ドレイン領域44及びゲート電極46を総称してMOSトランジスタ47と呼ぶ。

【0025】前記素子分離領域を含む基板前面にはBPSG(ボロン燐ドーパ酸化シリコン)膜48が形成されている。前記素子分離領域42上のBPSG膜48上には、膜厚20nmのチタン接着層49を介して強誘電体薄膜キャパシタ50が形成されている。この強誘電体薄膜キャパシタ50は白金からなる膜厚200nmの下部電極51と、この下部電極51上に順次形成された膜厚250nmの強誘電体薄膜52及び白金からなる膜厚200nmの上部電極53から形成される。前記強誘電体薄膜52はMOD法(前述)により成膜したビスマス層状化合物、 $\text{SrBi}_2\text{T}_{a_2}\text{O}_9$ からなっている。

【0026】前記強誘電体薄膜キャパシタ50を含む前記BPSG膜48上には、全表面にわたってシリコンアルコキシドを主原料とするSOG(スピンオンガラス/アキュガラス111:アライドシグナル社製)からなる膜厚200nmのシリコン酸化物の第1の保護膜54が形成されている。また、前記第1の保護膜54上には強誘電体薄膜52の材質 $\text{SrBi}_2\text{T}_{a_2}\text{O}_9$ と同じ組成のMOD溶液の塗布熱処理によって形成した膜厚220nmの第2の保護膜55が設けられている。第2の保護膜55の焼成は強誘電体薄膜52の処理条件と同じである。さらに前記第2の保護膜55上にはLPCVD成膜によるシラン熱分解による膜厚300nmの層間絶縁膜56が形成されている。

【0027】前記MOSトランジスタ47のソース領域43、ドレイン領域44に対応する前記第1の保護膜54、第2の保護膜55、層間絶縁膜56及びBPSG膜48には開口部57が形成され、この開口部57にソース取り出し配線58、ドレイン取り出し配線59が形成されている。また前記強誘電体薄膜キャパシタ50の上部電極53、下部電極51に対応する前記第1の保護膜54、第2の保護膜55及び層

間絶縁膜56にも開口部57が形成され、これら開口部57に上部電極取り出し配線60、下部電極取り出し配線61が形成されている。前記ドレイン取り出し配線59と上部電極取り出し配線60とは電氣的に接続されている。また、上記各取り出し配線は各膜厚が300nm、20nmのP-t-Ti積層構造からなっている。

【0028】上記実施例1において、シリコンアルコキシドの加水分解反応によって重合化する第1の保護膜54は、重合硬化していく過程の中で前記強誘電体薄膜キャパシタ50を構成する強誘電体薄膜52の内部に吸着した水分子、または外部の水蒸気を取り込みながら反応進行する。この過程は、塗布、溶媒乾燥の室温または150℃前後の比較的低温で行われる。次いで、加熱炉中で400~800℃の高温で加熱焼成されて、強誘電体薄膜52内部に最後まで強固に吸着していた水分子も剥離され蒸気と化し、保護膜重合の副生成物であるアルコールや水と共にデバイスの外部へ蒸発して、最終的に機械的強度の高いシリコン酸化物からなる連続膜が形成される。従って焼成後は第1の保護膜54に覆われた強誘電体薄膜52内部に残留する水分子は殆ど取り除かれ、その結果、水の存在に起因する強誘電体薄膜52の絶縁耐圧特性、強誘電体の分極反転時の劣化を低減することができる。

【0029】上記したように本発明の実施に関わり、水と接触してこれを取り込み重合硬化物を形成する第1の保護膜54に適した材料としては、前記シリコンアルコキシドだけに限らず他の金属アルコキシド類、例えばアルミニウムイソプロポキシドのようなアルミニウムアルコキシド、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシドのようなチタンアルコキシド、さらにはジルコニウム、タンタル、ストロンチウム等他の金属アルコキシドを挙げることができる。一般的な性質としては、これらの化合物は加水分解反応により、いずれも酸化物様の-O-M-O-M-の金属酸素結合に基づく重合硬化物を生成し、加熱焼成によって機械的にも強度で、かつ電氣的絶縁性に優れた薄膜を形成することが可能である。

【0030】中でも最も好適であるのはシリコンアルコキシド類であり、更に詳しくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等の基本的な化合物の他、溶媒溶解性を向上させたり加水分解速度を調節したりするためにアルコキシル基の一部を他の官能基、例えばアルキル基、ケトン基、エステル基で置換した変性体である。これらのシリコン化合物から形成されるシリコン酸化物薄膜は電氣的絶縁性に優れ、さらに強誘電体薄膜キャパシタ50を構成する酸化物強誘電体薄膜52の化学、結晶構造に大きな影響を及ぼさない、従来のシリコン半導体デバイス及びそのプロセスとの整合性、シリコン半導体基板との密着性、熱膨張率のマッチング、耐久性等に優れているといった長所を持っている。

【0031】当然これらの化合物による薄膜形成におい

ては塗布性を向上させるために、有機溶媒で希釈して溶液粘度を調節したり、加水分解反応速度を制御するための反応触媒とを添加してよいのは勿論である。

【0032】次に、第2の保護膜55について説明する。実施例1がMOSシンター工程等において水素を含む還元性ガスに曝されるとき、取り出し配線60、61、層間絶縁膜56を拡散透過して第2の保護膜55表面まで到達した水素はこれを構成する酸化物強誘電体の還元反応に消費されそれより内部まで到達することができない。従って、第2の保護膜55の材料として最も好ましいのは、組成的にも結晶構造も強誘電体薄膜52と等しい薄膜であり、水素との反応性が同等の薄膜である。但し、メモリデバイスの構造上数種の電極や金属配線がこれを挟んで存在するような場合は、第2の保護膜55が単なる絶縁体でなく強誘電体であるとデバイスの動作そのものに支障をきたすこともあり、そのような場合は、第2の保護膜55の成膜時の焼成温度を前記酸化物強誘電体の結晶化温度以下にすることにより非晶質もしくは部分結晶化するに止め強誘電性の発現を抑制することが望ましい。

【0033】このように自ら還元性気体と反応することによって、それ以上の内部拡散を抑止する効果を示す薄膜材料は、必ずしも強誘電体薄膜キャパシタ50を構成する酸化物強誘電体と同一組成でなくともよく、例えば一部構成元素の異なる類似のビスマス層状化合物、一部元素を置換した化合物や特定元素を取り除いた化合物でも同じ目的に供し得る。例えば、 $SrBi_2Ta_2O_9$  薄膜をキャパシタ材料とするデバイスでは $SrTa_2O_6$  や $SrBi_2Nb_2O_9$  の薄膜も第2の保護膜55として十分な効果を与える。このときもこれら第2の保護膜55は充分酸化されていれば結晶化膜であっても、部分結晶化膜であっても、さらには非晶質膜であってもよいのは当然である。

【0034】実施例1においてSOGからなる第1の保護膜54は他の実施例と同様に強誘電体薄膜52内部の吸着水分を引き抜くことによって強誘電体薄膜キャパシタ50の絶縁耐圧特性を改良向上する。また、強誘電体薄膜キャパシタ50と同組成の第2の保護膜54はMOSシンター工程において還元性ガスをその表面近傍で消費することで、強誘電体薄膜キャパシタ50の上部電極53または下部電極51と強誘電体薄膜52の界面まで拡散透過することを防止するバリアとして作用し強誘電体薄膜52表面の化合物還元による電極剥離を防止する。即ち、本発明により異なった目的を有する異なる組成の保護膜を2層積層して複合一体化することにより複数の効果が得られ、さらに特性の優れた強誘電体メモリを提供できる。また、本実施例のメモリ構造を実現することによって、酸化物薄膜同士を積層することで、酸素結合を介し相互の密着性も向上して剥離強度も強くなるなど副次的な効果も得られる。

【0035】（実施例2）この発明の実施例2を図4を

参照して説明する。本例では、第1の保護膜54としてT E O S (テトラエトキシシラン:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) のMOCVD薄膜を用いた他は実施例1と全く同様の構成からなっている。MOCVD-T E O Sの成膜は基板温度450℃で行った。

【0036】実施例2の第2の保護膜55の成膜時にCVD装置の成膜反応器内に導入された気化原料、T E O Sは加熱された基板表面に接触して極めて短時間で熱分解に至り、無機化するために強誘電体薄膜52内部の水分子を取り込む加水分解反応は起こりにくいが、図5は明らかに室温成膜のSOGを用いた実施例1と同等の改良効果が存在することを示している。この理由は明らかではないがT E O S熱分解の初期段階で起きる縮合反応によるエチルアルコールの脱離蒸発に誘起されるように、強誘電体薄膜52内部から水分子が膜外へ引き抜かれるため、SOGと同様の効果が得られると考えられる。また、紫外線照射励起、プラズマCVDの併用等も成膜反応性を促進して薄膜品質の向上に有効であり、基板温度をさらに下げることが可能である。

【0037】なお、実施例1、2に示された層間絶縁膜56は必ずしも必要ではなく、前記保護膜54または保護膜55が層間絶縁膜56を兼ねても良い。この時、前記保護膜54または保護膜55の膜厚を必要に応じて厚くして膜の機械強度を上げることができるのは勿論である。

【0038】(実施例3) この発明の実施例3について図4を参照して説明する。この実施例3において強誘電体薄膜52には実施例1と同じ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の薄膜を用い、膜厚200nmの保護膜を構成する材料は実施例1と同じSOG(スピノンガラス/アキュガラスP114A:アライドシグナル社製)から形成されている。また、前記第1の保護膜54上には窒化シリコンからなる膜厚100nmの第2の保護膜55が設けられている。さらに、他の実施例と同様、膜厚300nmの層間絶縁膜56が形成されている。基板その他の構成は実施例1を参照する。

【0039】アルミニウム、シリコン、チタン等の窒化物薄膜は効果的な水素遮断性保護膜材料であり、これらの材料は膜密度が比較的高く、酸化物と比較して化学的にも安定で容易には水素ガスを透過させず、膜厚20~100nmで本発明の目的に合致した効果を得ることができる。これらの窒化物薄膜は周知の各種成膜法、例えばdcまたはrfスパッタ法やイオンビームデポジション、CVD法、時にはゾルゲ法を用いることで容易に成膜可能である。

【0040】他の構成要素としてこの窒化膜と上部電極53または層間絶縁膜56との密着性を改善するために接着層を設けてもよい。通常窒化物薄膜と他の薄膜とを積層する場合の接着層としては、共通金属の酸化物薄膜が適している。特に、酸化物接着層の存在によって窒化膜の電極剥離防止効果が損なわれることはない。また、1種

類の保護膜でキャパシタを保護するのではなく、本発明の他の保護膜と併用被覆してもよい。

【0041】図5は、上述した実施例1~3の各保護膜を設けた強誘電体薄膜キャパシタ50と層間絶縁膜56のみを被覆しただけの強誘電体薄膜キャパシタ50の絶縁耐圧特性を印加電圧とリーク電流量の関係を比較した。測定環境は温度22℃、相対湿度45%である。層間絶縁膜56のみの場合印加電圧が3~5ボルトで電流が不規則的に増大し、約10ボルトで絶縁破壊を起こすのに対して、本発明の保護膜(実施例1~3)54、55で被覆したキャパシタでは絶縁破壊電圧は15ボルト以上まで上昇し、かつ破壊電圧まで電流量は緩やかな増加曲線を示し、本保護膜の明らかな有効性が示された。

【0042】図6は、実施例1~3の疲労特性を示すグラフである。第1の保護膜54による強誘電体薄膜52内部からの水の吸湿と湿度バリアの効果と強誘電体保護膜又は窒化シリコンである第2の保護膜55による水素遮断効果によって実施例3とともに高い分極反転疲労特性が得られた。

【0043】(実施例4) 本発明の実施例4を説明する。この実施例4の構造は基本的に図4に示した実施例1に同様であり、強誘電体薄膜52は $\text{SrBi}_2\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_9$ で形成されている。本実施例4の第1の保護膜54は膜厚200nmの4重量%の燐を添加したSOG(スピノンガラス/アキュガラスP114A:アライドシグナル社製)から形成されている。また、第1の保護膜54上には強誘電体薄膜52と同じ組成の膜厚220nmの第2の保護膜55が設けられている。本実施例においては第1の保護膜54中に添加した燐の吸湿、拡散抑止効果によって初期絶縁特性はもとより高湿度環境において長時間放置した後の絶縁特性も殆ど変化がない。

【0044】図7はSOG中の燐の添加量を変化させて温度60℃、相対湿度80%の環境条件で100時間放置した後の $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の強誘電体薄膜キャパシタ50の絶縁耐圧特性を示すグラフである。燐の添加量が3~4重量%でリーク電流は最も少なくなり、7重量%を越えると低電圧下でのリークが増加し始め絶縁特性が徐々に低下することが明らかである。即ち、燐添加シリコン酸化物がその吸湿性を利用して強誘電体薄膜キャパシタ50の内部に吸着した水分子の取り込みと内部浸透を防止するが、燐の添加量が必要以上に多すぎると第1の保護膜54の湿度遮断効果が低下し、保護膜内の保水能力を超えて水がキャパシタ50内部に逆拡散してしまい、かえってデバイスの湿度劣化を助長する。この限界値が約7モル%であることがわかる。

【0045】(実施例5) 実施例5を図8に示す。基板のBPSG膜48表面に予め設けられた4重量%の燐を含むSOG(スピノンガラス/アキュガラスP114A:アライドシグナル社製)を塗布して形成した膜厚200nmの下地膜81に、白金からなる下部電極51、Sr

B i<sub>2</sub> T a<sub>2</sub> O<sub>9</sub> からなる強誘電体薄膜52、白金からなる上部電極53からなる強誘電体薄膜キャパシタ50が形成されている。さらにこの強誘電体薄膜キャパシタ50を覆って下地膜81と同じS O G ( P 1 1 4 A ) を用いて膜厚200nmの第1の保護膜54が形成されている。第2の保護膜55は強誘電体薄膜52の組成が等しく膜厚220nmの薄膜であり、その他は他の実施例と同様の構造からなっている。

【0046】図9は、温度60℃、相対湿度80%の環境条件で100時間放置した後の実施例5の絶縁耐圧特性を同条件で放置したB P S G層間絶縁膜だけを有するサンプルと比較して示したグラフである。比較サンプルが殆ど短絡に近いのに対して本実施例5は安定した絶縁耐圧特性と分極反転疲労特性を示した。実施例5における燐添加による湿度拡散抑制の効果の向上と、強誘電体薄膜キャパシタ50の上下両面を保護膜54、55及び下地膜81で被覆する構造を併用することによってさらに優れたデバイス特性を実現できた。

【0047】(実施例6) 図10に本発明に係わる強誘電体メモリの実施例6を示す。シリコン単結晶半導体基板41表面のB P S G膜48上には下地膜81を介して膜厚20nmのチタン接着層49を介して実施例1と同様に強誘電体薄膜キャパシタが形成されている。強誘電体薄膜キャパシタ50を構成する酸化物強誘電体薄膜52はS r B i<sub>2</sub> T a<sub>2</sub> O<sub>9</sub>であり、第1の保護膜54及び第2の保護膜55は実施例1と同等の膜厚、材料で形成されている。前記下地膜81は、多層構造となっており、本実施例6ではシリコンアルコキシドを主原料とするS O G ( スピノングラス/アキュガラス111:アライドシグナル社製) からなるシリコン酸化物の第1の下地膜101 とビスマス層状化合物、S r B i<sub>2</sub> T a<sub>2</sub> O<sub>9</sub> からなる第2の下地層102 とが順次形成されている。

【0048】こうすることで、実施例1において得られた保護膜の効果に加え、強誘電体薄膜キャパシタの下に第1の下地膜101 及び第2の下地膜102 を設けることで、該下地層は前記保護膜と全く同様な効果を有するため、なお一層、強誘電体薄膜キャパシタ50を水の存在から保護することができ、水に起因する強誘電体薄膜52の絶縁耐圧特性、強誘電体の分極反転時の劣化を低減することができると同時に水素ガスによる電極剥離を防止することができる。

【0049】(実施例7) 図11に本発明に関わる強誘電体メモリの実施例7を示す。実施例6において下地膜81の積層順を以下のように変える。MOD法(前述)により成膜したビスマス層状化合物、S r B i<sub>2</sub> T a<sub>2</sub> O<sub>9</sub> からなる第2の下地膜102 とシリコンアルコキシドを主原料とするS O G ( スピノングラス/アキュガラス111:アライドシグナル社製) からなるシリコン酸化物の第1の下地膜101 とが順次形成されている。

【0050】こうすることで、実施例6において得られ

た効果に加え、図12、図13に示すように強誘電体薄膜キャパシタ50の電気的特性が格段に向上する。図12は前記M O S トランジスタ47のB P S G膜48上に直接、強誘電体薄膜キャパシタ50を形成した場合のヒステリシスカーブである。図13は、本実施例に示す構造の強誘電体薄膜キャパシタ50に対するヒステリシスカーブである。M O S トランジスタ47上に設けられたB P S G膜48は非常に熱収縮率が大きく、その上に形成する強誘電体薄膜キャパシタ50の電気的特性に影響を及ぼし、例えば、本実施例で示したMOD法(前述)により成膜したビスマス層状化合物、S r B i<sub>2</sub> T a<sub>2</sub> O<sub>9</sub> からなる強誘電体薄膜キャパシタ50の場合、前述した図13に示すように、本実施例の構造によって強誘電体薄膜の残留分極量を約25%も向上させることができる。この事実は、この強誘電体薄膜52に依存するわけではなく、前記P Z Tからなる強誘電体薄膜キャパシタでも全く同様な結果が得られる。従って、本実施例7によれば、前記実施例6の効果と全く同じ効果が得られるのに加え、電気的特性に優れた強誘電体薄膜を備えた強誘電体メモリが提供できる。

【0051】(実施例8) この実施例8は、前記第1の保護膜54を形成するシリコン酸化物に燐を少量添加した強誘電体メモリである。こうした構成にすることにより、燐が水を取り込んで反応し燐酸を形成して、シリコン酸化物薄膜中で水を固定し、さらに、外部からの湿度拡散浸透を抑制する。しかし、半導体デバイスを高集積化するには、デバイスは出来るだけ平坦な構造であることが望ましい。一般的な半導体プロセスでは熱処理によりシリコン酸化物がガラスフローと呼ばれる流動現象を利用して平坦化処理を行なう。平坦化処理によって、その後のプロセス、例えば電極配線形成において、下地段差部で部分的に電極配線が段切れを起こして短絡したり、膜厚が薄くなって抵抗値が大きくなる等の問題を改善することが出来る。燐のみを添加した酸化シリコンでは1000℃程度の処理温度が要求される。

【0052】しかし、1000℃での熱処理は強誘電体薄膜を劣化させてしまい、電気的な短絡をもたらす。そこで、例えば、ボロンを5wt%添加すると、該保護膜のガラスフローが起こり易くなり、800℃での熱処理によりデバイスの平坦化をすることができ、前記実施例に示されるS r B i<sub>2</sub> T a<sub>2</sub> O<sub>9</sub> からなる強誘電体薄膜の特性を劣化させることはない。

【0053】このように燐を添加したシリコン酸化物からなる第1の保護膜54に、さらにボロンを含有することで、無添加のシリコン酸化物薄膜に比べて燐の添加による湿度遮断効果を向上させて、より安定した特性を有する高品質な強誘電体メモリを提供できる。さらには、ボロンを添加することで、強誘電体薄膜に影響を及ぼさない、より低温での熱処理によりデバイスの平坦化を可能にし、高集積の強誘電体メモリを提供できる。



【0054】（実施例9）図14により本実施例を説明する。前記実施例1において、前記第1の保護膜54と前記第2の保護膜55との間にボロン、燐のうち少なくともボロンを例えば5wt%含有するシリコン酸化物からなる中間膜141を形成する。前記中間膜141を800℃での熱処理によりデバイスの平坦化ができる。前記中間膜141の上に、さらに、前記第2の保護膜55を形成すると、いうまでもなく第2の保護膜55表面も平坦性を維持する。従って、この後、例えば、高密度の電極配線等が容易に行える。

【0055】このように、前記第1の保護膜54と前記第2の保護膜55との間にボロン、燐のうち少なくともボロンを含有するシリコン酸化物からなる中間膜141を形成することで、強誘電体薄膜52に影響を及ぼさない、より低温での熱処理によりデバイスの平坦化をすることができ、高集積の強誘電体メモリを提供できる。更に、燐を含有するシリコン酸化物からなる第1の保護膜54とすることで前記実施例で見られるように、安定した特性を有する高品質な強誘電体メモリを提供できる。

【0056】以下、本発明の要旨をまとめると以下のようになる。

（1）．実施例1～9に対応

（構成）半導体基板と、この基板上に設けられ、下部電極、酸化物強誘電体薄膜、上部電極を順次積層して構成される強誘電体薄膜キャパシタと、強誘電体薄膜キャパシタ及び半導体基板表面を直接接触して被覆する金属酸化物薄膜であり、水と反応して硬化する金属有機化合物を加熱焼成して形成される第1の保護膜と第1の保護膜をさらに被覆する水素ガス遮断性の第2の保護膜を具備している。

【0057】（作用）第1の保護膜は酸化物強誘電体薄膜に直接接触して反応硬化することによって内部の吸着水を除き、かつ外部からの湿度の内部拡散を抑止し、水素遮断性の第2の保護膜はさらに還元性ガス（水素）の拡散を抑止するように共同して作用する。

（効果）前記第1の保護膜に覆われた酸化物強誘電体薄膜内部に残留する水分子は殆どなくなり、さらに外部湿度は酸化物強誘電体薄膜内部に拡散浸透することを妨げられる。その結果、酸化物強誘電体薄膜内部の吸着水の存在に起因する絶縁耐圧特性、強誘電体の分極反転時の劣化が低減する。

【0058】（2）．実施例1～9に対応

（構成）前記（1）において、前記第1の保護膜がシリコンアルコキシドまたはその構造中に含まれるアルコキシ基の一部を他の官能基で置換した変性体を主要な構成原料とし、加熱焼成によって形成されたシリコン酸化物薄膜を有する構成のもの。

（作用）シリコンアルコキシドの様な金属アルコキシド  $[M(OR)_n]$ 、M：金属、O：酸素、R：アルキル基、n：Mイオンの荷数]は、分子内の複数のアルコキ

シル基と水やアルコールとの加水分解反応を経て金属酸化物結晶に類似の金属-酸素の基本結合（ $-O-M-O-M-\dots$ ）をもった重合体を形成する。シリコンアルコキシドのうちアルコキシ基の一部を他の官能基を導入置換した変性体も分子構造内に複数のアルコキシ基が存在していれば同様の重合反応が行われる。即ちシリコンアルコキシドを主な原料とする本発明の第1の保護膜はその形成時に予め水やアルコールを添加しなくとも、直接接触する酸化物強誘電体薄膜から水分子を積極的に取り込んで重合化が進行する。一旦、酸化物強誘電体薄膜の表面または細孔内に吸着した水分子は100℃前後の加熱では容易に取り除かれることはないが、シリコンアルコキシドの加水分解反応に伴い酸化物強誘電体薄膜の表面から脱離したシリコン酸化物の重合体形成の機構に組み込まれることによって消費される。また、前記第1の保護膜を高密度な酸化シリコンの連続膜にするために施される加熱焼成処理により、吸着水分子が蒸発遊離して第1の保護膜が重合するときの加水分解反応の副生成物であるアルコールや水と共にデバイスの外部へ共沸蒸発し、強誘電体内部の水の含有量の低減をさらに促進させる。

【0059】（効果）前記第1の保護膜に覆われた酸化物強誘電体薄膜内部に残留する水分子は殆どなくなり、さらに外部湿度は酸化物強誘電体薄膜内部に浸透拡散することを妨げられる。その結果、酸化物強誘電体薄膜内部の吸着水の存在に起因する強誘電体薄膜の絶縁耐圧特性、強誘電体の分極反転時の劣化が低減する。

【0060】また、前記シリコンアルコキシドを原料としたシリコン酸化物薄膜で第1の保護膜を形成すると、従来技術の問題点で指摘したようなシラン、アルキルシラン等を用いたCVD成膜によるBPSG層間絶縁膜等とは異なり水素ガスが発生することがなく、電極の剥離を生じることはない。

【0061】（3）．実施例1，2，4～9に対応

（構成）前記（2）において、前記第2の保護膜が強誘電体薄膜キャパシタを構成する酸化物強誘電体と同組成または一部の構成元素を共有する酸化物薄膜からなる構成のもの。

（作用）強誘電体薄膜キャパシタを構成する酸化物強誘電体と同組成または酸化物強誘電体と一部の構成元素を共有する酸化物薄膜から第2の保護膜がなることにより、水素ガスとの酸化還元反応性が前記酸化物強誘電体と同等となる。強誘電体薄膜キャパシタの上部電極との界面で起きる酸化物強誘電体薄膜の還元反応を第2の保護膜表面で起こし水素ガスを消費することで、内部への水素ガスの拡散を遮断することができる。

【0062】（効果）第2の保護膜形成以降のBPSG層間絶縁膜を成膜する工程及びMOSシンター工程において外部からの水素ガスの上部電極-強誘電体薄膜界面への拡散浸透を遮断することにより、酸化物強誘電体薄

膜を還元性雰囲気曝すことなく、従って酸化物強誘電体薄膜表面の還元反応、変質とこれに起因する上部電極の剥離を阻止できる。第1の保護膜により強誘電体薄膜キャパシタの絶縁耐圧特性、疲労特性などの電気特性の劣化を防止し、第2の保護膜によって良好なMOSトランジスタの特性と強誘電体キャパシタの工程中における特性の劣化を防止する。第1の保護膜及び第2の保護膜を多層化して一体の保護膜とすることで、実用に供し得る高品質な強誘電体メモリを提供することができる。

【0063】(4)．実施例3に対応

(構成) 前記(2)において、前記第2の保護膜が窒化シリコン、窒化チタンまたは窒化アルミニウムからなる構成のもの。

(作用) 窒化シリコン、窒化チタン及び窒化アルミニウム等の窒化物薄膜は効果的な水素遮断性保護膜材料であり、これらの材料は膜密度が比較的高く、酸化物と比較して化学的にも安定で容易には水素ガスを透過させない。従って、これらの材料で構成される第2の保護膜表面で水素ガスは浸透拡散を妨げられて上部電極-強誘電体薄膜界面へ到達できず、BP SG層間絶縁膜成膜工程及びMOSシンター時の電極の剥離を阻止できる。第1の保護膜により強誘電体薄膜キャパシタの絶縁耐圧特性、疲労特性などの電気特性の劣化を防止し、第2の保護膜によって良好なMOSトランジスタの特性と強誘電体キャパシタの工程中における特性の劣化を防止する。

【0064】(効果) 以上の結果、湿度に起因する絶縁耐圧性、疲労耐久性等薄膜キャパシタの電気特性を向上安定させることができ、同時に強誘電体薄膜が還元性雰囲気曝すことなく、従って酸化物強誘電体表面の還元反応、変質とこれに起因する電極の剥離を阻止し、優れたMOS特性と強誘電性の両者を兼ね備えた、実用に供し得る高品質な強誘電体メモリを提供することができる。第1の保護膜及び第2の保護膜を多層化して一体の保護膜とすることで、実用に供し得る高品質な強誘電体メモリを提供することができる。

【0065】(5)．実施例1～9に対応

(構成) 前記(1)～(4)において、前記第1の保護膜及び第2の保護膜が少なくとも強誘電体薄膜キャパシタの周縁部側壁を被覆している構成のもの。

(作用) 外部環境からの湿度及び還元性ガスの浸透の大部分は酸化物強誘電体薄膜の断面が露出している強誘電体キャパシタの周縁部側壁の上部電極で被覆されていない強誘電体薄膜に集中して起こり薄膜内部に拡散、吸着していくと考えられる。前記第1及び第2の保護膜をもって少なくともキャパシタの周縁部側壁を覆うことにより、殆どの外部湿度及び水素ガスの侵入を物理的に抑制し得る。

【0066】(効果) 第1及び第2の保護膜で強誘電体薄膜キャパシタの表面全域を被覆するのと同様に湿度に起因する絶縁耐圧性、疲労耐久性薄膜キャパシタの電気

特性を向上させて水素ガスによる電極剥離を防止して高品質な強誘電体メモリを提供することができる。

【0067】(6)．実施例1～9に対応

(構成) 前記(1)～(5)において、前記第1の保護膜がシリコンアルコキシドまたはその構造中に含まれるアルコキシル基の一部を他の官能基で置換した変性体を主要な構成要素とするスピノングラス(SOG)をスピノコートして塗布成膜し、これを酸化焼成によって形成してなる構成のもの。

10 (作用) 第1の保護膜の原料となるシリコンアルコキシドまたは一部アルコキシル基が他の官能基で置換された変性体の構造中のアルコキシル基は、前述のように水分やアルコールと加水分解反応をして重合体となる。この加水分解反応はアルコキシル基のアルキル基の長さ、枝分れの程度、置換基の種類等で変化するが一般的に非常に速やかに起きる。塗膜を乾燥させた後、400～800℃で加熱焼成することにより所望の酸化シリコン薄膜を得る。まず、酸化物強誘電体薄膜の細孔内部や結晶微粒子の表面に吸着した水分子はシリコンアルコキシドの加水分解反応によって引き抜かれて重合反応が進行してアルコキシドの重合体を形成し、さらに加熱焼成によ

20 て十分な強度をもった酸化シリコン薄膜となる。  
【0068】(効果) 以上の結果、酸化物強誘電体薄膜中の水分量は殆ど除かれて湿度に起因する絶縁耐圧性、疲労耐久性等薄膜キャパシタの電気特性を向上安定させることができ、実用に供し得る高品質な強誘電体メモリを提供することができる。

【0069】また、粘稠なアルコキシド溶液を塗布することによって強誘電体薄膜キャパシタと半導体基板平面の間の急峻な断差が平坦化されるため、次工程以降の電極形成等の成膜時に段切れの不都合を防ぎデバイス作製の歩留りを向上させる副次的な効果もある。

【0070】(7)．実施例2に対応

(構成) 前記(1)～(5)において、前記第1の保護膜がシリコンアルコキシドまたはその構造中に含まれるアルコキシル基の一部を他の官能基で置換した変性体を主要な構成要素とする気化原料を用いた化学気相成長法(CVD法)によって形成された薄膜を構成のもの。

40 (作用) テトラエトキシラン(TEOS)等の比較的飽和蒸気圧が高いシリコンアルコキシドやその変性体は、CVDプロセスを用いて成膜することが可能である。他のCVD膜と同様に、本発明によるCVD酸化シリコン膜も優れたステップカバレッジ特性と優れた特性の保護膜として機能する。キャリアガスによって成膜反応器内に導入された気化原料は、加熱基板上で熱分解することによって酸化シリコンの連続膜を形成する。この時、CVD装置の成膜器内に導入されたシリコンアルコキシド気化原料は基板表面に接触して極めて短時間で熱分解に至り、無機化するために強誘電体薄膜内部の水分子を取り込む加水分解反応は起こりにくいが、シリコン

アルコキシドの熱分解初期段階に起きる縮合反応によって生成するアルコールの脱離蒸発に誘起されて、強誘電体薄膜内部から水分子が膜外へ除かれて SOG 保護膜と同様の効果が得られる。

(効果) 以上の結果、湿度に起因する絶縁耐圧性、疲労耐久性等薄膜キャパシタの電気特性を向上安定させることができ、実用に供し得る高品質な強誘電体メモリを提供することができる。

【0071】(8)．実施例 4, 5, 8 に対応

(構成) 前記 (6), (7) において、前記第 1 の保護膜が燐を含有するシリコン酸化物を有する構成のもの。

【0072】(作用) 前記第 1 の保護膜を形成するシリコン酸化物に燐を少量添加すると燐が水を取り込んで反応し燐酸を形成して、シリコン酸化物中で水を固定し、さらに、外部からの湿度拡散浸透を抑制する。本発明の第 1 の保護膜は、硬化時に母材のシリコンアルコキシドが強誘電体薄膜内部の吸着水を引き抜き、加えて燐が吸着水の一部を保護膜内部に固定する。さらに硬化後は燐が燐酸を形成しつつ、外部の湿度がデバイス内部に拡散浸透することを抑制してシリコン酸化物の単独薄膜よりもさらに優れた耐湿度効果を得る。

(効果) 無添加のシリコン酸化物薄膜に比べて燐の添加による湿度遮断効果を向上させて、より安定した特性を有する高品質な強誘電体メモリを提供できる。

【0073】(9)．実施例 5 に対応

(構成) 前記 (1) ~ (8) において、前記半導体基板と強誘電体薄膜キャパシタの間に前記第 1 の保護膜と同組成のシリコン酸化物からなる下地膜を具備する構成のもの。

(作用) 半導体基板と強誘電体薄膜キャパシタの間に第 1 の保護膜と同組成のシリコン酸化物からなる下地膜は強誘電体薄膜キャパシタの底面側からの湿度侵入を効果的に遮断する。

(効果) 薄膜キャパシタを上下両方向から第 1 の保護膜とこれに同等の下地膜で覆うことによって、外部湿度の浸透拡散抑制の効果を最大限に引き出すことができる。

【0074】(10)．実施例 6, 7 に対応

(構成) 前記 (9) において、前記下地膜がシリコン酸化物からなる第 1 の下地層と酸化物強誘電体からなる第 2 の下地膜との積層体からなる構成のもの。

(作用) 第 1 の下地膜は強誘電体薄膜キャパシタの底面側からの湿度侵入を遮断し、第 2 の下地膜は水素ガスの底面側からの拡散を遮断し、酸化物強誘電体薄膜と下部電極の間の界面の酸化還元反応を抑制する。

(効果) 強誘電体薄膜キャパシタの底面側からの水または水素の侵入を防ぐことによって、水によって引き起こされる電気特性の劣化と電極剥離を防止し、安定した特性を有する高品質な強誘電体メモリを提供できる。

【0075】(11)．実施例 7 に対応

(構成) 前記 (10) において、前記下地膜が半導体基板

に対し、前記第 2 の下地膜、前記第 1 の下地膜が順次形成されてなる構成のもの。

(作用) 第 1 の下地膜は強誘電体薄膜キャパシタの底面側からの湿度侵入を遮断し、第 2 の下地膜は水素ガスの底面側からの拡散を遮断し、酸化物強誘電体薄膜と下部電極の間の界面の酸化還元反応を抑制する。

(効果) 強誘電体薄膜キャパシタの底面側からの水または水素の侵入を防ぐことによって、水によって引き起こされる電気特性の劣化と電極剥離を防止して、安定した特性を有する高品質な強誘電体メモリを提供できる。

【0076】(12)．実施例 6 に対応

(構成) 前記 (10) において、前記下地膜が半導体基板に対し、前記第 1 の下地膜、前記第 2 の下地膜が順次形成されてなる構成のもの。

(作用) 第 1 の下地膜は強誘電体薄膜キャパシタの底面側からの湿度侵入を遮断し、第 2 の下地膜は水素ガスの底面側からの拡散を遮断し、酸化物強誘電体薄膜と下部電極の間の界面の酸化還元反応を抑制する。また、第 1 の下地膜を上部に、つまり、強誘電体キャパシタの下部電極の直下に設けることによって強誘電体キャパシタの電気的特性の向上をもたらす。

(効果) 強誘電体薄膜キャパシタの底面側からの水または水素の侵入を防ぐことによって、水によって引き起こされる電気特性の劣化と電極剥離を防止し、安定した特性を有する高品質な強誘電体メモリを提供できる。さらには、該積層下地膜の順を本請求項に従うことで、強誘電体キャパシタの電気的特性を向上させることができる。

【0077】(13)．実施例 1, 2, 4 ~ 9 に対応

(構成) 前記 (3), (5) ~ (12) において、前記第 2 の保護膜が、部分結晶または非晶質膜である構成のもの。

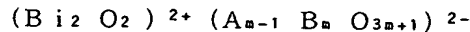
(作用) 第 2 の保護膜を強誘電体薄膜キャパシタを構成する酸化物強誘電体と同組成または一部の構成元素を共有する酸化物薄膜から形成する場合、組成的に加え結晶構造も同じく、水素との反応性がキャパシタを構成する酸化物強誘電体薄膜と等価な薄膜が最も好ましいが、メモリデバイスの構造上数種の電極や金属層が第 2 の保護膜を挟んで存在するような時は、酸化物強誘電体の大きな誘電率が不必要な容量を形成してデバイスの動作そのものに支障をきたすことがある。第 2 の保護膜成膜時の焼成温度を強誘電体の結晶化温度以下にしたり、焼成時間を短く設定して材料の結晶化度を下げて、同じ酸化物状態ではあるが非晶質もしくは部分結晶化するに止めることによって強誘電性の発現が抑制される。

(効果) 第 2 の保護膜において強誘電性の発現を抑えることによって、キャパシタ上部電極や第 2 の保護膜よりも下層に存在する他の配線電極と第 2 の保護膜上の取り出し配線との間に望まない容量成分を形成しないで安定した動作特性を有する強誘電体メモリを提供することが

できる。

【0078】(14)．実施例1～9に対応

(構成)前記(1)～(13)において、前記酸化物強誘\*



A=Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Na, K, Cdの内から選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。B=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Crの内から選ばれる1つもしくは複数元素からなる任意比率による組み合わせ。m=1～5の自然数。

【0080】(作用)強誘電体薄膜キャパシタを構成する強誘電体薄膜材料の中でもビスマス層状化合物は、他の酸化物強誘電体に比べて分極反転疲労による残留分極量の劣化が極端に少ない、ヒステリシスカーブも角型比がよい、特性パラツキが小さい、抗電界が小さく低駆動電圧でもメモリが動作できる、などの優れた特性を有しており、強誘電体メモリ用途に最も適した材料を提供できる。

(効果)本発明の全ての特徴を活かして長期に渡って安定した高性能メモリ特性を提供できる。

【0081】(15)．実施例1～9に対応

(構成)前記(14)において、前記ビスマス層状化合物が $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$  ( $x=0\sim1.0$ )であることを特徴とする構成のもの。

(作用)強誘電体薄膜キャパシタを構成する強誘電体薄膜材料であるビスマス層状化合物の中でも $SrBi_2$

$(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$  ( $x=0\sim1.0$ )で表される化合物は、他の化合物に比べて残留分極量が大きくSN比が大きくなる。即ち、メモリセルの面積をより小さくして記録容量を増加させることも可能であり、他の設計パラメータにおいても十分なマージンを見込むことができる。また、TaとNbの比率を任意に変えて所望の残留分極量、抗電圧を得ることもできデバイス設計上非常に便利である、分極反転による疲労劣化特性が同族化合物中でも格段に優れる、などの優れた特性を有しており、強誘電体メモリ用途に最も適した材料を提供できる。

(効果)本発明の全ての特徴を活かして長期にわたって安定した高性能メモリ特性を提供できる。

(16)．実施例8に対応

(構成)前記(8)において、前記記燐を添加したシリコン酸化物からなる第1の保護膜が、さらにボロンを含有する構成のもの。

(作用)前記第1の保護膜を形成するシリコン酸化物に燐を少量添加すると燐が水を取り込んで反応し燐酸を形成して、シリコン酸化物薄膜中で水を固定し、さらに、外部からの湿度拡散浸透を抑制する。半導体デバイスを高集積化するには、その前プロセスでデバイスをできるだけ平坦な構造とする必要がある。燐を添加したシリコン酸化物は1000℃程度の熱処理により、ガラスフロ

\*電体薄膜が、下記一般的(1)で表現されるビスマス層状化合物であることを特徴とする構成のもの。

【0079】

(1)

ーと呼ばれる流動を起こし、該膜の表面が平坦化されるために、その後のプロセス、例えば、電極配線を容易にする。下地段差の影響による電極配線の段切れ、また、下地段差部で部分的に電極配線の膜厚が薄くなる等の問題を改善する。しかし、1000℃での熱処理は強誘電体薄膜を劣化させてしまい、電気的な短絡をもたらす。そこで、ボロンを添加すると、該保護膜のガラスフロアが起り易くなり、強誘電体薄膜に影響を及ぼさない、より低温での熱処理によりデバイスの平坦化をすることができる。

【0082】(効果)無添加のシリコン酸化物薄膜に比べて燐の添加による湿度遮断効果を向上させて、より安定した特性を有する高品質な強誘電体メモリを提供できる。さらには、ボロンを添加することで、強誘電体薄膜に影響を及ぼさない、より低温での熱処理によりデバイスの平坦化を可能にし、高集積の強誘電体メモリを提供できる。

【0083】(17)．実施例9に対応

(構成)実施例(1)～(4)において、前記第1の保護膜と前記第2の保護膜との間にボロン、燐のうち少なくともボロンを含有するシリコン酸化物からなる中間膜が形成されている。

(作用)前記第1の保護膜と前記第2の保護膜との間にボロン、燐のうち少なくともボロンを含有するシリコン酸化物からなる中間膜を形成することで、強誘電体薄膜に影響を及ぼさない、より低温での熱処理によりデバイスの平坦化をすることができる。

(効果)第1の保護膜と前記第2の保護膜との間にボロン、燐のうち少なくともボロンを含有するシリコン酸化物からなる中間膜を形成することで、高集積の強誘電体メモリを提供できる。

【0084】

【発明の効果】以上詳述した如く本発明によれば、強誘電体薄膜内部に残留した吸着水または外部環境からの湿度拡散による薄膜の絶縁耐圧性劣化、または分極反転疲労特性劣化等の問題点を克服し、薄膜キャパシタの絶縁耐圧性、疲労耐久性等を向上させて、長期にわたり優れた特性を変わらず維持することを可能にした強誘電体メモリを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の強誘電体メモリの断面図。

【図2】 $SrBi_2Ta_2O_9$ の強誘電体薄膜キャパシタの絶縁耐圧特性を示す特性図。

【図3】 $SrBi_2Ta_2O_9$ の強誘電体薄膜キャパシタの疲労特性を示す特性図。

【図4】本発明の実施例1(及び実施例2～4)に係る

強誘電体メモリの断面図。

【図5】実施例1～3及び従来に係る強誘電体薄膜キャパシタの絶縁耐圧特性を示す特性図。

【図6】実施例1～3及び従来に係る強誘電体薄膜キャパシタの疲労特性を示す特性図。

【図7】SOGにおける燐のドーパ量と  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  の強誘電体薄膜キャパシタの絶縁耐圧特性を示す特性図。

【図8】本発明の実施例5に係る強誘電体メモリの断面図。

【図9】実施例5に係る強誘電体薄膜キャパシタの絶縁耐圧特性を示す特性図。

【図10】本発明の実施例6に係る強誘電体メモリの断面図。

【図11】本発明の実施例7に係る強誘電体メモリの断面図。

【図12】BPSG膜上直接形成した強誘電体薄膜キャ

パシタのヒステリシスカーブを示す特性図。

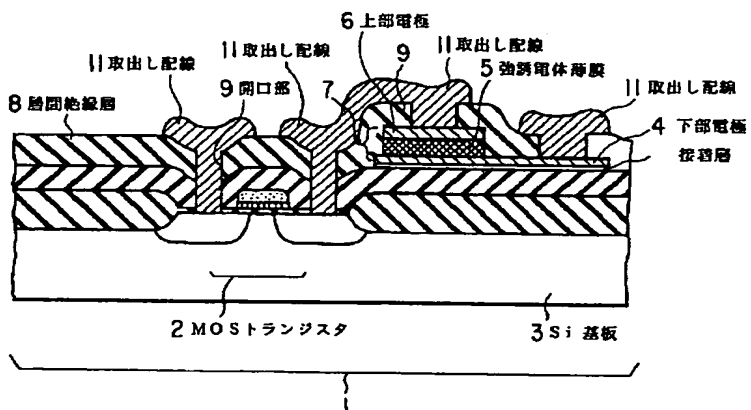
【図13】本発明の実施例7に係る強誘電体薄膜キャパシタのヒステリシスカーブを示す特性図。

【図14】本発明の実施例8に係る強誘電体メモリの断面図。

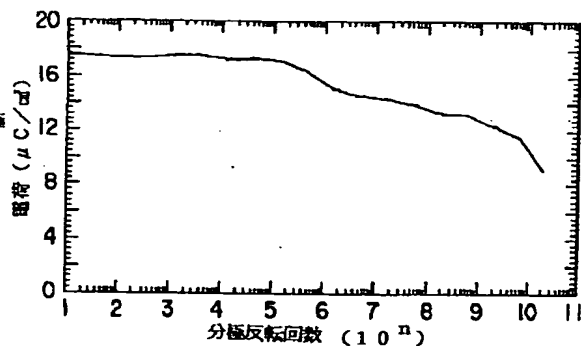
#### 【符号の説明】

- 41…半導体基板、 42…素子分離領域、  
 43…ソース領域、44…ドレイン領域、 45…ゲート絶縁膜、 46…ゲート電極、47…MOSトランジスタ、48…BPSG膜、 49…チタン接着剤、  
 50…強誘電体薄膜キャパシタ、  
 51…下部電極、52…強誘電体薄膜、 53…上部電極、 54…第1の保護膜、55…第2の保護膜、 56…層間絶縁膜、 57…開口部、58…ソース取り出し配線、59…ドレイン取り出し配線、60…上部電極取り出し配線、 61…下部電極取り出し配線、81, 101, 102…下地膜、141…中間膜。

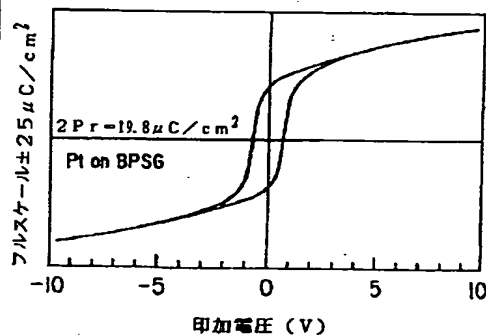
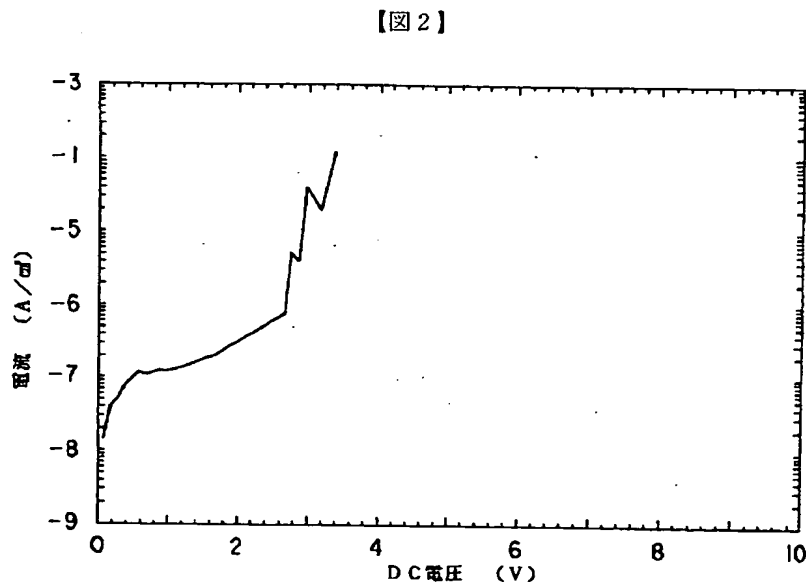
【図1】



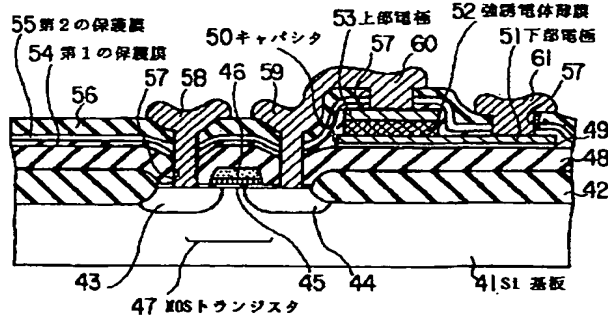
【図3】



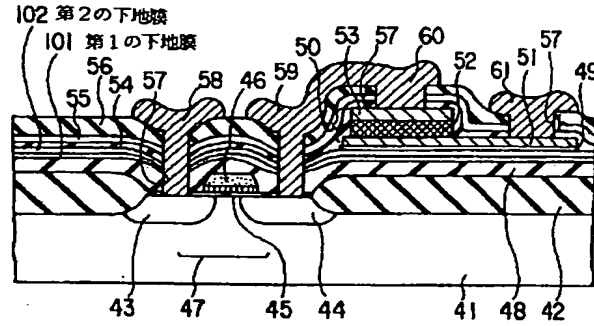
【図12】



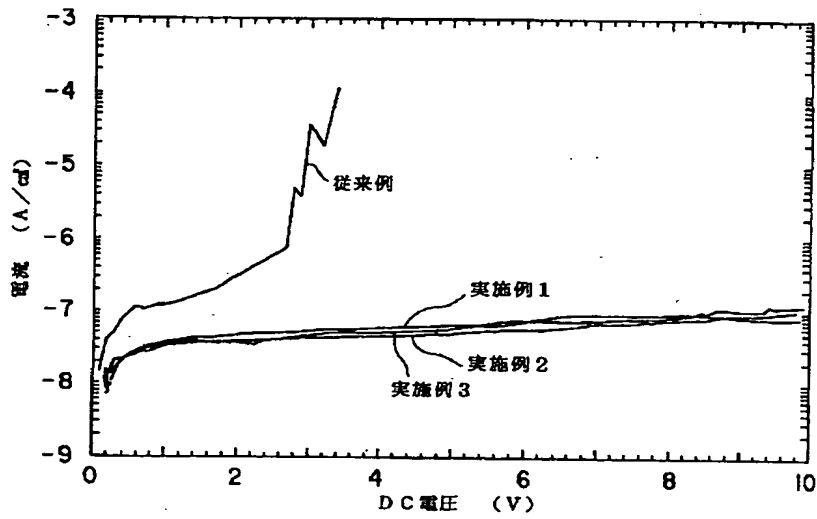
【図4】



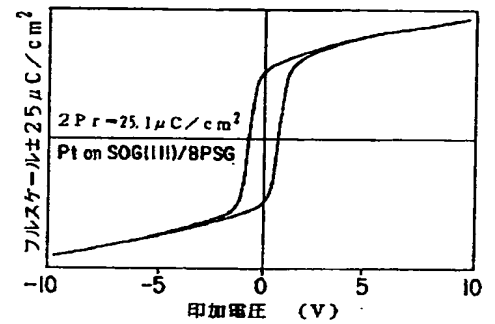
【図10】



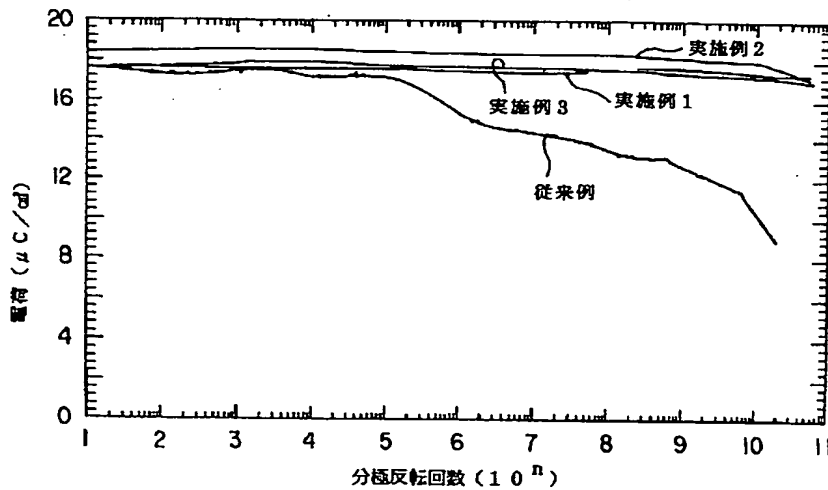
【図5】



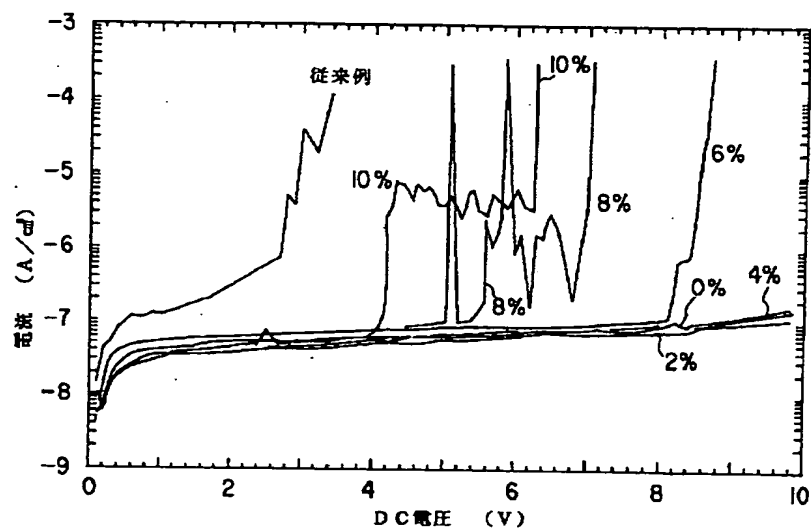
【図13】



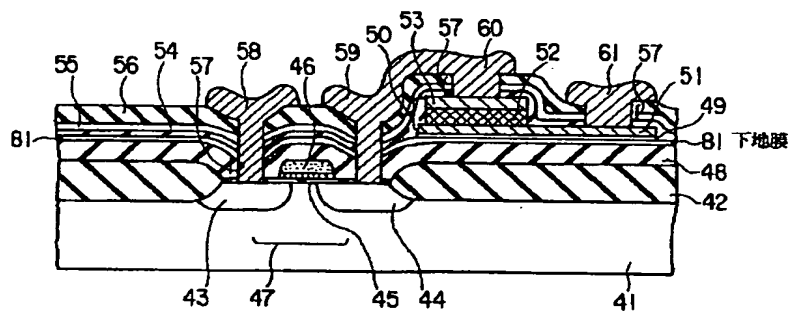
【図6】



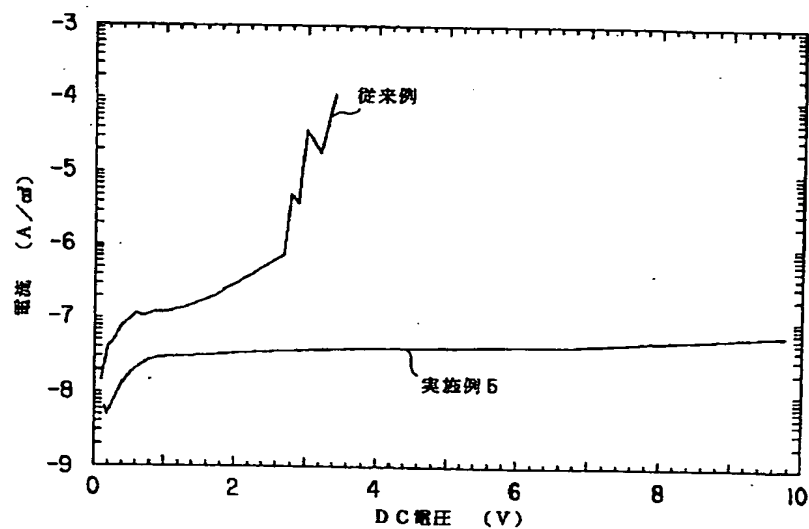
【図7】



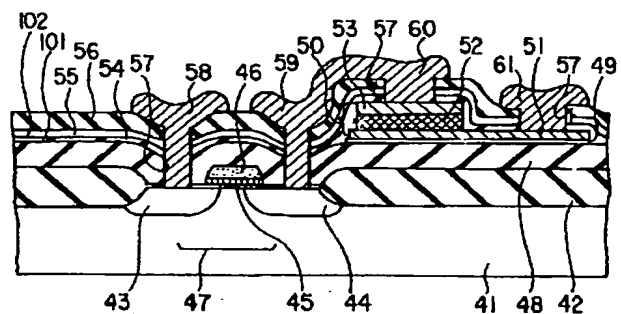
【図8】



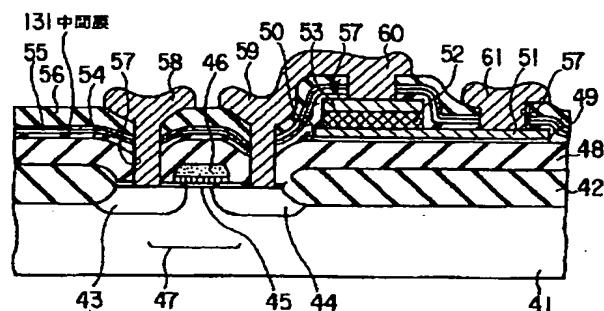
【図9】



【図 11】



【図 14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/822  
21/8242  
27/108

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 渡辺 均

東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 43 番 2 号 オリ  
ンパス光学工業株式会社内

(72) 発明者 由森 博之

東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 43 番 2 号 オリ  
ンパス光学工業株式会社内